

- [1] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5667.
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2087, 3505, 3518.
- [3] Herstellung von 3: Die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 130°C führt zu $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, das über $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Umsetzung mit Br_2 in CCl_4 bei Raumtemperatur) und $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (einwöchige Umsetzung mit KF in C_6H_6 bei Raumtemperatur in Anwesenheit von [18]Krone-6) in $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ umgewandelt wird (einwöchige Umsetzung mit LiMe in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur). Gelöst in Diethylether lagert sich letztere Verbindung in mehreren Wochen zu 3 um. Benötigtes $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ ist durch Fluorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ (aus $\text{HSiCl}_3 + 2 \text{Li}t\text{Bu}$ in Pentan bei Raumtemperatur) mit ZnF_2 bei 90°C , benötigtes $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ analog $\text{LiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. [2]) durch Einwirkung von LiBu und Me_3SiCl auf HCB_3 zugänglich.
- [4] Die Kristalle enthalten Tetrahydrofuran, das nach röntgenographischem Befund schwach mit dem Si-Atom der $\text{Si}=\text{C}$ -Einheit von 2 verknüpft ist. Die Thermolyse des Diethyletheraddukts von 3 führt zu lösungsmittel-freiem 2, von dem bisher keine für eine Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

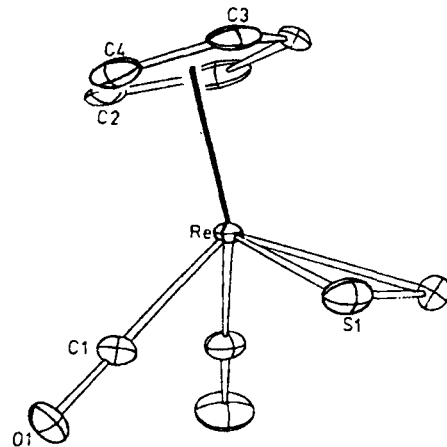


Fig. 1. Molekülstruktur des Dischwefel-Rhenium-Komplexes 2 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Re–S1 2.410, S1–S1' 1.996; S1–Re–S1' 48.9, C1–Re–C1' 77.9, Re–C1–O1 179.4. Das Molekül hat kristallographische Spiegelsymmetrie. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50557, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dischwefel und Diselen als starke Acceptorliganden in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ und $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Se}_2^{**}$

Von Max Herberhold*, Dietmar Reiner und Ulf Thewalt
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Dischwefel-Komplexe von Übergangsmetallen zeichnen sich durch besondere Vielfalt ihrer Struktur- und Bindungsmöglichkeiten aus^[1]. Es scheint aber bisher nicht deutlich geworden zu sein, daß der Ligand S_2 ausgeprägte Acceptoreigenschaften hat. Das ergibt sich nun aus den IR- und NMR-Spektren des neuen Dischwefel-Komplexes $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ 2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$). Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Fig. 1), enthält 2 einen η^2 -koordinierten S_2 -Liganden, der die Stelle einer CO-Gruppe im Halbsandwich-Komplex $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ 1 einnimmt.

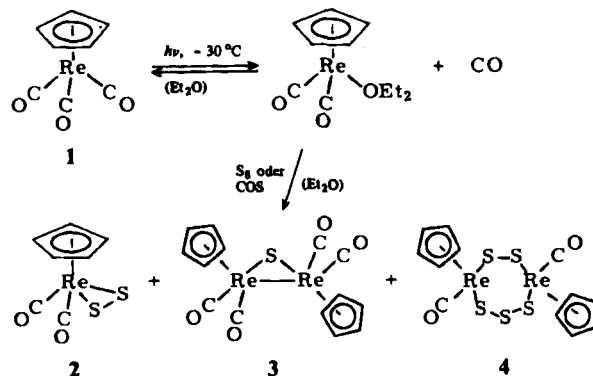


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 1 und 2 sowie 5 und 6.

Komplex	$\text{CpRe}(\text{CO})_3$ 1	$\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ 2	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ 5	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Se}_2$ 6
IR:				
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	2024 (s) [a] 1936 (vs)	2014 (s) [a] 1945 (s)	2002 (s) [b] 1917 (vs)	1987 (vs) [b] 1941 (s)
$k(\text{CO}) [\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}]$	15.60	15.82	15.28	15.58
$^1\text{H-NMR}$:				
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	5.39 [c]	5.78 [c, e]		
$\delta(\text{CH}_3)$			1.90 [d]	1.91 [d]
$^{13}\text{C-NMR}$ (0°C):				
$\delta(\text{Ring})$	84.4 [c]	90.2 [c]	96.8 [d]	102.6 [d]
$\delta(\text{CH}_3)$			10.3	10.3

[a] In Et_2O ; [b] in THF; [c] in CDCl_3 ; [d] in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. [e] -20°C .

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. D. Reiner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. U. Thewalt
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Photolyse von 1 in Diethylether führt unter CO-Abspaltung primär zum solvens-stabilisierten Komplex $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{OEt}_2)$. Die weitere Umsetzung mit Schwefel oder Carbonoxidsulfid ergibt ein kompliziertes Produktgemisch, das unter anderem die diamagnetischen Komplexe

2-4 enthält. Die Strukturen von 2-4 wurden röntgenographisch bestimmt^[4].

Im IR-Spektrum des rotbraunen einkernigen Dischwefel-Komplexes 2 erscheint das Muster der CO-Valenzabsorptionen (Schwerpunkt 1979.5 cm⁻¹) bei höheren Wellenzahlen als im Spektrum der Stammverbindung 1 (Schwerpunkt 1965.3 cm⁻¹). Ein entsprechender Anstieg ergibt sich auch bei den aus den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (näherungsweise) berechneten Kraftkonstanten $k(\text{CO})$, die für einen Vergleich von Komplexen unterschiedlicher Symmetrie geeignet sind als die experimentell beobachteten CO-Valenzabsorptionen. Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Singulett-Signal des Cp-Rings in 2 gegenüber 1 zu tieferem Feld verschoben. Alle diese Daten (Tabelle 1) zeigen übereinstimmend, daß der neue Ligand S₂ mehr Ladung vom Fragment [CpRe(CO)₂] abzieht als der ursprüngliche Ligand CO. Demnach ist S₂ – wie andere schwefelhaltige Zweielektronenliganden (z. B. CS₂ und CS₂^[6]) – ein besserer Acceptorligand als CO.

Ein entsprechender Vergleich zwischen Cp*Mn(CO)₃ 5 (Cp* = η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl) und dem daraus entstehenden Diselen-Komplex Cp*Mn(CO)₂Se₂ 6 zwingt zu dem Schluß, daß auch Se₂ den Liganden CO in der Acceptorfähigkeit übertrifft (Tabelle 1).

Die Molekülstrukturen der Dichalkogen-Komplexe 2 und 6 sind mit der spektroskopisch abgeleiteten Ladungsverschiebung vom Metall zu einem „side on“-gebundenen E₂-Liganden (E=S bzw. Se) in Einklang. Der Abstand S–S' in 2 entspricht mit 1.996(5) Å einem Wert zwischen Einfach- und Doppelbindung (vgl. S=S 1.89 Å, S₈ 2.06 Å^[7]); er ist kurz im Vergleich zu anderen Komplexen mit η^2 -koordinierten S₂-Liganden (1.99–2.09 Å^[1]). Der Abstand Re–S (2.410(2) Å) ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien (Einfachbindung), für die bei Verwendung von Re₂(CO)₁₀ (1.52 Å)^[8] und S₈ (1.03 Å)^[7] als Vergleichsverbindungen 2.55 Å anzunehmen ist. Nach der vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse von 6 sind ebenfalls die Abstände Se–Se' (2.263(8) Å) und Mn–Se (2.463(4) Å) ungewöhnlich kurz, wenn man sie zu Vergleichsverbindungen (Se=Se 2.19 Å und Se₈ 2.34 Å^[7]; Mn₂(CO)₁₀, Mn–Mn 2.90 Å^[8]) in Beziehung setzt.

In Anbetracht der kurzen E₂-Bindungslängen können die Liganden S₂ und Se₂ in 2 bzw. 6 als koordinations-stabilisierte Form der – unter Normalbedingungen nicht frei existierenden – Heteroolefine S=S und Se=Se aufgefaßt werden, deren Doppelbindung durch π -Komplexbildung gedehnt ist. Im Gegensatz zu der in neueren Arbeiten (vgl. ^[1]) häufig vorgeschlagenen Formulierung anionischer S₂²⁻- oder S₂²⁻-Liganden, die den Acceptorcharakter der Dichalkogen-Liganden noch stärker betont, läßt das hier verwendete Modell mit S₂ und Se₂ als ungeladenen Zweielektronenliganden auch die Analogie zu den Komplexen CpM(CO)₂L (M=Mn, Re) mit anderen neutralen Acceptorliganden (L=CO, CS, CS₂^[6]) erkennen.

Eingegangen am 1. August 1983 [Z 497]
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1343–1352

[1] Übersicht: A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.

[4] Über die zweikernigen Komplexe 3 und 4 wird gesondert berichtet: M. Herberhold, D. Reiner, T. Debaerdemaeker, K. Ackermann, U. Thewalt, unveröffentlicht.

[6] M. Herberhold, M. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 89 (1977) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 194; *Chem. Ber.* 111 (1978) 2273.

[7] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., S. 571–573. Clarendon Press, Oxford 1975.

[8] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1609.

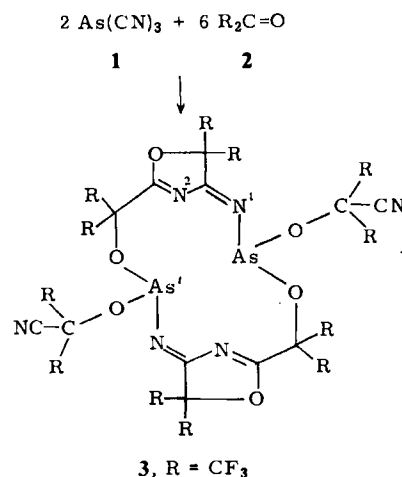
Synthese und Struktur eines Makrocyclus mit einem Gerüst aus Arsen-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen**

Von Herbert W. Roesky*, Habibollah Djarrah, Joachim Lucas, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Makrocyclische Verbindungen mit koordinationsfähigen Gliedern sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden, weil sie als Komplexbildner für Ionen und zum Fixieren kleinerer Gastmoleküle dienen können^[1,2].

Wir haben jetzt gefunden, daß die Reaktion von Arsen(III)-cyanid 1 mit Hexafluoracetone 2 im Molverhältnis 1:3 überraschenderweise zur Verbindung 3 führt^[3], deren Gerüst ein vierzehngliedriger Heterocyclus ist.



In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel kristallisiert 3 als farbloses Addukt mit zwei Molekülen Dichlormethan oder Acetonitril, welche sich durch Erwärmen auf 80°C bzw. erst bei 100–110°C im Ölpumpenvakuum entfernen lassen. Wie die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigte, sind im Molekül 3 zwei Arsenatome über zwei identische Brücken der Sequenz N¹–C–N²–C–C–O miteinander verknüpft; jede Brücke enthält außerdem einen Dihydrooxazolring (mit N²). Durch koordinative Wechselwirkung As–N² (Mittelwert des Atomabstandes 265 pm) bilden die ebenen Molekülhälften miteinander einen Winkel von 90°. Somit ist eine Seite des Moleküls durch CF₃-Gruppen völlig abgeschirmt, während von der anderen Seite je ein Solvensmolekül (Acetonitril) in die Koordinationssphäre der Arsenatome aufgenommen wird (As–NCCH₃ 301 pm). Ein Eindringen dieser Liganden in den Makrocyclus ist aber wegen des geringen As...As'-Abstandes (437 pm) nicht möglich.

Die Struktur von 3 (vgl. Supplement) macht deutlich, daß während der Bildungsreaktion sämtliche As–C-Bindungen in 1 gespalten werden. Je zwei CN-Gruppen werden zum Aufbau des vierzehngliedrigen Ringes gebraucht, die dritte wandert zum Carbonyl-C-Atom eines exocyclisch gebundenen Hexafluoracetone-moleküls.

Eingegangen am 4. August 1983 [Z 505]
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1424–1434

* Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Djarrah, J. Lucas, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.